

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

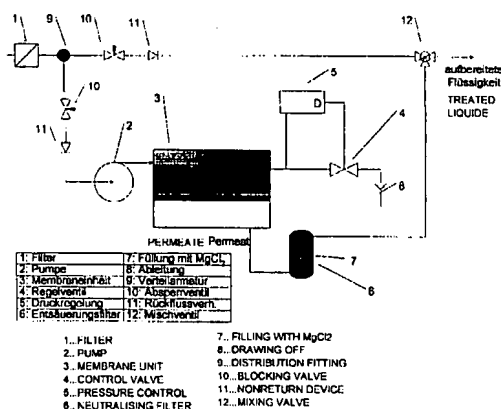
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/85620 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C02F 1/68, 1/42 (72) Erfinder; und  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02007 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIECZNIK, Bert  
[DE/DE]; Tulpenstr. 6, 74834 Elztal-Auerbach (DE).  
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 2001 (22.02.2001) (74) Anwalt: FRITZ, Edmund, Lothar; Ostentor 9, 59757  
Arnsberg (DE).  
(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK,  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,  
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,  
(30) Angaben zur Priorität: 100 20 437.6 26. April 2000 (26.04.2000) DE LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,  
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.  
US): HONEYWELL AG [DE/DE]; Kaiserleistrasse 39,  
63067 Offenbach am Main (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REDUCING SCALE FORMATION AND/OR CORROSION IN SYSTEMS WHICH  
CONDUCT LIQUIDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR VERMINDERUNG VON STEINBILDUNG UND/ODER KOR-  
ROSION IN FLÜSSIGKEITEN FÜHRENDEN SYSTEMEN



(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for reducing scale formation and/or corrosion in systems which conduct liquids or are in contact with liquids. According to the invention, this is achieved without reducing the quantity of hardness constituents contained in the liquid overall, without exchanging the hardness constituents in the liquid for other cations such as e.g. hydronium, sodium or potassium and without adding chemicals such as e.g. phosphates which inhibit scale formation to the liquid. Instead, scale formation is reduced by specifically shifting the molar distribution of the hardness constituents, especially the distribution proportions of the individual hardness constituents magnesium and calcium, strontium and barium. According to the inventive method, proportions of the hardness constituents calcium, strontium and barium in the liquid are substituted with the proportions of the hardness constituent magnesium. In addition to efficiently reducing scale formation, the method inhibits corrosion processes in systems which conduct liquids or are in contact with liquids and reduces the extent of these processes.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verminderung der Steinbildung und/oder Korrosion in Systemen, die Flüssigkeiten führen oder mit Flüssigkeiten in Kontakt stehen. Erfindungsgemäss wird dies erreicht, ohne den Gehalt der Flüssigkeit an Härtebildnern insgesamt zu reduzieren, ohne die Härtebildner in der Flüssigkeit gegen andere

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/85620 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

Kationen wie z.B. Hydronium, Natrium oder Kalium auszutauschen und ohne der Flüssigkeit inhibierende Chemikalien gegen Steinbildung wie z.B. Phosphate zuzudosieren. Statt dessen wird die Verminderung der Steinbildung durch eine gezielte Verschiebung der molaren Verteilung der Härtebildner, insbesondere der Verteilungsanteile der einzelnen Härtebildner Magnesium einerseits und Calcium, Strontium und Barium andererseits erreicht, wobei beim erfindungsgemässen Verfahren Anteile der Härtebildner Calcium, Strontium und Barium in der Flüssigkeit gegen Anteile des Härtebildners Magnesium ersetzt werden. Durch das Verfahren werden über die wirksame Verminderung der Steinbildung hinaus Korrosionsvorgänge in den flüssigkeitsführenden oder flüssigkeitsberührten Systemen erschwert und deren Ausmass vermindert.

5       **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR VERMINDERUNG VON STEINBILDUNG  
UND/ODER KORROSION IN FLÜSSIGKEITEN FÜHRENDEN SYSTEMEN**

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Steinbildung und/oder  
Korrosion in Systemen, die Flüssigkeiten führen oder mit Flüssigkeiten in Kontakt stehen,  
gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Des weiteren betrifft die Erfindung eine  
Vorrichtung zur Verminderung der Steinbildung und/oder Korrosion in derartigen  
Systemen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 7.

15

Aus dem Stand der Technik ist es seit langem bekannt, dass aus Flüssigkeiten  
Ablagerungen und Krusten abgeschieden werden, insbesondere dann, wenn die  
Flüssigkeiten härtebildende Salze von Elementen (Magnesium, Calcium, Strontium,  
Barium) aus der Gruppe der Erdalkalimetalle enthalten. Das bekannteste und technisch  
20 auch bedeutendste Beispiel für die Ausbildung von Ablagerungen aus Flüssigkeiten ist die  
Kalksteinbildung aus dem Medium Trinkwasser, wobei es insbesondere bei Erwärmung  
des Wassers zur Ablagerung von carbonatischen und anderen Salzen des Erdalkalimetalls  
Calcium kommt. Diese Ablagerungen, welche auch andere mitgefällte Stoffe enthalten  
können, sind gegenüber dem Medium Trinkwasser weitgehend unlöslich und können in  
25 ungünstigen Fällen zur Ausbildung von Inkrustierungen bis hin zu einer Verblockung von  
flüssigkeitsführenden Systemen (z.B. Rohrleitungen, Wassererwärmer, Kessel) sowie zur  
Ausbildung unerwünschter sichtbarer Ablagerungsspuren bei flüssigkeitsberührten  
Systemen (z.B. Waschbecken, Duschabtrennungen) führen. Der Volksmund nennt das  
Auftreten dieser Effekte „Verkalkung“ und setzt Trinkwasser, welche nennenswerte  
30 Anteile von Härtebildnern aufweisen – sogenannte harte Wasser - oftmals mit qualitativ  
schlechten Wassern gleich, ungeachtet der Tatsache, dass Anteile von Härtebildnern in  
Trinkwasser als in anderem Zusammenhang hochwillkommene Mineralstoffe gelten, die  
nicht nur für die Ernährung bedeutend sind, sondern denen darüber hinaus auch  
geschmacksverbessernde Eigenschaften nachgesagt werden.

- Um der Gefahr der Steinbildung entgegenzuwirken, hat sich in der Vergangenheit eine große Vielfalt von Verfahren etabliert. Insbesondere sind hier Verfahren zur stofflichen Entfernung der Härtebildner oder der korrespondierenden carbonatischen Anionen aus den Flüssigkeiten zu nennen, wofür verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung stehen, z.B. mechanische Enthärtung durch Membranen, Austausch der Härtebildner gegen andere Ionen, Destillation und im größeren Maßstab auch Fällung, Flockung und Filtration. Daneben gibt es Verfahren, welche die Gefahr von Ablagerungen durch das Zudosieren verschiedener Stoffe zur Inhibierung bzw. Maskierung der Härtebildner bekämpfen, wobei als Beispiele hier Dosierung von Polyphosphaten, Dosierung von Zeolithen oder Dosierung von Aminopolycarbonsäuren wie NTA oder EDTA zu nennen wären. Die Palette der verfügbaren Verfahren wird ergänzt durch Verfahren, welche nicht auf die Kationen der Härtebildner selbst, sondern auf die zur Steinbildung erforderlichen carbonatischen Anionen zielen, wiederum mit den Varianten der Entfernung bzw. der Inhibierung der carbonatischen Anionen. In jüngster Zeit haben darüber hinaus auch Verfahren Anerkennung gewonnen, die das Entstehen oder das Wachstum kalkhaltiger Ablagerungen durch Einbringen von sogenannten Impfkristallen oder Kristallkernen in das Wasser verhindern sollen, wobei ein Teil dieser Verfahren darauf beruht, die Impfkristalle oder Kristallkerne im Zuge der Behandlung aus den zuvor in Wasser gelöst vorliegenden Inhaltsstoffen herzustellen. Für eine Beurteilung, ob solche Verfahren tatsächlich in der Lage sind, die Steinbildung zu vermindern, wurden verschiedene, meist empirische Prüfverfahren beschrieben, von denen jedoch wohl nur dem DVGW-Arbeitsblatt W512 eine größere Bedeutung unterstellt werden kann.
- Zum Zwecke des Korrosionsschutzes stehen ebenfalls verschiedene Verfahren zur Verfügung, welche sich einteilen lassen in filternde Verfahren, die vermittels einer Entfernung partikulär vorliegender Wasserinhaltsstoffe das Risiko der Ausbildung lokaler Korrosionszellen vermindern, sowie in Verfahren, die durch eine Zudosierung korrosionsinhibierender Chemikalien, z.B. Ortho-Phosphat, Aluminium, Magnesium, Zink, gekennzeichnet sind, wobei man sich teilweise ein dem Korrosionspotential entgegengerichtetes elektrochemisches Potential während der Auflösung zunutze macht (passive Opferanoden, bzw. aktiver kathodischer Korrosionsschutz).

Schließlich gibt es Verfahren, welche den Korrosionsschutz durch eine Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen oder kalkabscheidenden Bedingungen nach dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht erzielen, wofür entweder der Säuregehalt der Flüssigkeit reduziert wird, oder aber der Gehalt der Flüssigkeit an Säurebindungsvermögen und damit  
5 meist einhergehend auch an Härtebildnern erhöht wird („Marmorfiltration“).

Damit ergibt sich für die Betrachtung der Härtebildner sowie der korrespondierenden meist carbonatischen Anionen die Situation, daß diese bei einem relativen Überschuss die Bildung von Ablagerungen verursachen können, während auf der anderen Seite ein  
10 relativer Mangel an Härtebildnern sowie der korrespondierenden meist carbonatischen Anionen Korrosionsprozesse beschleunigen kann. Dieser Zusammenhang wird über das sogenannte Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht beschrieben, aus dessen näherer Betrachtung ersichtlich wird, dass zwischen den beiden Extremen der Steinbildung sowie der Korrosion ein Zustand des Gleichgewichts existiert, in dem eine Flüssigkeit weder zur Steinbildung  
15 noch zur Korrosivität neigt.

Dieser Gleichgewichtszustand wird jedoch instabil, wenn die Flüssigkeit, beispielsweise das Trinkwasser, Temperaturschwankungen unterliegt. So verschiebt sich bei der Erwärmung das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht aus dem neutralen Zustand in den  
20 Zustand der Steinbildung, der so lange vorhält, bis das Wasser durch Abscheidung der nun überschüssigen Härtebildner wieder ins Gleichgewicht kommt. Wird dieses an Härtebildnern verarmte Wasser nun anschließend wieder abgekühlt, so kann Korrosivität entstehen.

25 Alle vorgenannten Verfahren zielen in ihrer Funktionserfüllung entweder ausschließlich auf den Aspekt der Verminderung der Steinbildung oder ausschließlich auf den Aspekt des Korrosionsschutzes. Oftmals muss für den praktischen Einsatz ein Verfahren, das auf den einen Aspekt zielt, noch durch ein zweites Verfahren ergänzt werden, welches den jeweils anderen Aspekt berücksichtigt.

30

Hinsichtlich druckschriftlichen Standes der Technik wird verwiesen auf DE-A-28 00 516, DE-A-19 55 571 und DE-A-38 12 413.

Hiervon ausgehend liegt der Erfindung das Problem zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur Verminderung der Steinbildung und/oder Korrosion in Systemen, die Flüssigkeiten führen oder mit Flüssigkeiten in Kontakt stehen, sowie eine entsprechende Vorrichtung zu schaffen.

5

Dies gelingt mit dem im Patentanspruch 1 beschriebenen Verfahren sowie mit der im der im Patentanspruch 7 beschriebenen Vorrichtung.

Die Erfindung macht sich durch Modifikation der molaren Verteilung der Härtebildner untereinander naturnahe Effekte zunutze, die beide Aspekte der Verminderung der Steinbildung sowie der Verminderung der Korrosion integral miteinander verknüpfen und im Resultat zu einem gleichzeitigen Schutz vor Steinbildung und vor Korrosion führen, ohne dabei den Gehalt an Härtebildnern insgesamt zu verändern und ohne dabei auf die Zudosierung anderer Stoffe angewiesen zu sein.

15

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß eine Flüssigkeit wie beispielsweise Trinkwasser – auch bei ihrer Erwärmung – dann weniger steinbildend wirkt, wenn sie in der natürlichen Zusammensetzung der in ihr gelösten Härtebildner größere Magnesiumanteile von über 20% bis 100% des Gesamtgehaltes an Härtebildnern aufweist.

Die Erfindung zielt darauf, den natürlichen Schutzeffekt höherer Magnesiumanteile an der Gesamthärte auch für diejenigen Flüssigkeiten verfügbar zu machen, die nicht über natürlich entstandene höhere Magnesiumanteile an der Gesamthärte verfügen und sieht dazu vor, Anteile der anderen Härtebildner gegen Anteile an Magnesium auszutauschen.

Dieselbe Beobachtung einer verminderten Steinbildung trifft zu, wenn die Flüssigkeit zwar nicht über eine hohe natürliche Magnesiumhärte verfügt, aber beispielsweise während der Trinkwasseraufbereitung zum Zwecke der Aufhärtung mit Dolomit oder anderen magnesiumhaltigen Gesteinen oder Mineralien wie Magnesiumchlorid oder Magnesiumchlorid-Hexahydrat in Kontakt gebracht wurde. Anders als bei den genannten Prozessen, die vorrangig auf eine Erhöhung des Gehalts an Härtebildnern zielen, macht sich die Erfindung den vor Steinbildung schützenden Effekt größerer Magnesiumanteile an der Gesamthärte als gezielte Hauptwirkung zunutze, ohne dabei zwangsläufig die Härte der Flüssigkeit zu erhöhen. Auch findet bei den genannten Prozessen keine Reduzierung derjenigen Anteile an der Gesamthärte statt, die nicht aus Magnesium bestehen, da es

allgemein nicht zu einem Austausch von bereits gelöst vorliegenden Härtebildnern gegen die zusätzlich angebotenen Magnesiumanteile kommt und zusätzliche Magnesiumgehalte nur additiv beigegeben werden. Die Erfindung umfasst grundsätzlich alle Anwendungen, bei denen nicht aus Magnesium bestehende Anteile an der Gesamthärte gegen Anteile an  
5 Magnesium ausgetauscht werden.

Durch die Erfindung wird Steinbildung wirksam vermindert. Damit stehen auch bei einer gegebenenfalls nach einer Erwärmung vorgenommenen Abkühlung der Flüssigkeit diejenigen Härtebildner und ihre korrespondierenden, meist carbonatischen Anionen  
10 weiterhin als Korrosionsschutz zur Verfügung, die sonst aufgrund ihrer Entfernung durch Steinbildung zur relativen Verarmung der Flüssigkeit an Härtebildnern geführt hätten.

Darüber hinaus haben höhere Magnesiumanteile in einer Flüssigkeit auch weitere positive Effekte hinsichtlich der Korrosionsneigung. So erfolgt die Deckschichtbildung  
15 (Schutzschichtbildung) mit hydroxidischen Ablagerungen von Magnesium als Härtebildner effektiver und feinkristalliner und damit „dichter“ als beispielsweise mit Calcium. Dieser positive Effekt wird auch durch die Erfindung gewährleistet, so dass sich im Ergebnis ein Korrosionsschutzeffekt durch die Erfindung dahingehend ergibt, dass sowohl ein doppelter passiver Schutz (Schutzschichtbildung, Verfügbarkeit von Härtebildnern nach Abkühlung  
20 erwärmter Flüssigkeiten) wie auch gegebenenfalls ein aktiver Schutz durch sterische und komplexchemische Effekte entsteht.

Bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und der nachfolgenden Beschreibung. Bevorzugte Ausführungsbeispiele werden nachfolgend  
25 anhand der Zeichnung beschrieben. In der Zeichnung zeigt:

Fig. 1: eine Darstellung zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung,

Fig. 2: eine Darstellung zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach  
30 einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung,

Fig. 3: eine Darstellung zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach einem dritten Ausführungsbeispiel der Erfindung,

Fig. 4: eine Darstellung zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach einem vierten Ausführungsbeispiel der Erfindung,

- Fig. 5: eine Darstellung zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach einem fünften Ausführungsbeispiel der Erfindung, und
- Fig. 6: eine Darstellung zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung.
- 5 Fig. 7: eine Darstellung zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach einem großtechnischen Ausführungsbeispiel der Erfindung.

Es sind verschiedene Vorrichtungen vorstellbar, die den erfindungsgemäßen Austausch  
10 von anderen Härtebildnern gegen den Härtebildner Magnesium bewerkstelligen können.

Der erfindungsgemäße Austausch kann beispielsweise nach Fig. 1 erfolgen. Gemäß Figur 1 wird einem Membranverfahren ein Aufhärtungsverfahren angeschlossen. Figur 1 zeigt, dass die zu behandelnde Flüssigkeit einen Filter und eine Pumpe 2 passiert und dann einer  
15 Membraneinheit 3 zugeführt wird, in der das Membranverfahren abläuft. Bei dem Membranverfahren handelt es sich um eine mechanische Enthärtung mittels z.B. Umkehrosmose oder Nanofiltration. Im Anschluß hieran strömt die Flüssigkeit in eine Aufhärtungseinheit 6, die mit Dolomit oder anderen magnesiumhaltigen Gesteinen oder Mineralien wie Magnesiumchlorid oder Magnesiumchlorid-Hexahydrat 7 betrieben wird.

20 Wie Figur 1 entnommen werden kann, verläßt die aufbereitete Flüssigkeit die Aufhärtungseinheit 6. Die übrigen dargestellten Baugruppen wie Druckregelung 5, Regelventil 4 und Ableitung 8 sind in ihrer Funktion und Arbeitsweise dem Fachmann geläufig und bedürfen keiner detaillierten Beschreibung.

25 Nach Fig. 2 wird die entsprechende Behandlung nach Fig. 1 erfindungsgemäß auf einen Teilstrom der Flüssigkeit begrenzt werden, der dann anschließend wieder mit dem unbehandelten Hauptstrom vereinigt wird. Dadurch ergibt sich zusätzlich die Möglichkeit, durch Regulierung der Stromverhältnisse die Magnesiumgehalte im Hauptstrom genauer zu definieren. Die Abzweigung des Teilstroms erfolgt an der Verteilerarmatur 9, während  
30 die Vereinigung des behandelten Teilstroms mit dem unbehandelten Hauptstrom am Mischventil 12 der Figur 2 erfolgt. Die Behandlung lediglich eines Teilstroms ist besonders vorteilhaft. So ist es eine Erkenntnis der Erfindung, daß auch die Behandlung eines Teilstroms ausreichend ist, um eine effektive Verminderung der Steinbildung und/oder Korrosion zu erzielen. Es handelt sich hierbei um einen überraschenden Effekt,



- da der Fachmann bei Behandlung lediglich eines Teilstroms nur eine Verminderung der Steinbildung in dem Umfang erwarten würde, in dem ein behandelter Teilstrom vorliegt. Mit anderen Worten würde der Fachmann eine Verminderung der Steinbildung um 50% erwarten, wenn der Teilstrom sowie der Hauptstrom jeweils 50% ausmachen. Es wurde
- 5 jedoch bei Behandlung lediglich eines Teilstroms der überraschende Effekt festgestellt, daß sich auch bei Behandlung lediglich eines Teilstroms eine nahezu unverminderte Verminderung der Steinbildung und/oder Korrosion erzielen läßt. Die erwünschte Wirksamkeit bleibt demnach auch bei Behandlung lediglich des Teilstroms in vollem Umfang erhalten. Der Teilstrom sollte jedoch maximal 50% des Gesamtstroms ausmachen.
- 10 Die Wirksamkeit bleibt demnach nahezu unverändert, wenn der zu behandelnde Teilstrom zwischen 50% und 100% und der unbehandelte Hauptstrom zwischen 50% und 0% ausmacht.

Als Beispiel ist demnach möglich: 70% zu behandelnder Teilstrom; 30% unbehandelter Hauptstrom.

15

- Nach Fig. 3 kann die der mechanischen Enthärtung nachgeschaltete Aufhärtungseinheit nach Fig. 1 oder Fig. 2 auch durch eine mengenproportionale Dosierung einer konzentrierten Lösung eines Magnesiumsalzes wie beispielsweise einer Magnesiumchloridlösung erfolgen. Die Magnesiumchloridlösung ist in einem
- 20 Vorratsbehälter 15 gelagert und wird mengenproportional mit Hilfe der Baugruppen Durchflußmesser 13, Dosierpumpe 14 und Rückflußverhinderer 11 zudosiert. Hierbei ist auch die Möglichkeit der Verwendung bereits bestehender und installierter Dosiersysteme und damit die Möglichkeit der Umwidmung dieser Systeme auf das erfindungsgemäße Verfahren gegeben. Dazu müssen die Dosiersysteme entweder durch Eingriffe in die
- 25 Regelung auf die Abgabe geeigneter Mengen an Magnesiumsalzen nachjustiert werden, oder die Lösung des verwendeten Magnesiumsalzes muss in ihrer Konzentration so eingestellt werden, dass geeignete Mengen abgegeben werden. Auch kann die Dosiereinrichtung unter Beibehaltung des bestehenden Regelsystems bauseitig so umgerüstet werden, dass über eine Veränderung an der Pumpe (z.B. Pumpenkopf, z.B.
- 30 Lumen bei peristaltischen Pumpen) eine geeignete Menge abgegeben wird. Möglich ist hier auch, die Messeinrichtung des Dosiersystems zur Ermittlung des aktuellen Durchflusses durch ein Zusatzmodul so zu manipulieren, dass das System anstelle des aktuellen Durchflusses einen jedenfalls proportionalen, virtuellen Durchfluss detektiert und die Dosierung in einer solchen Menge vornimmt, wie es dem virtuellen Durchfluss

entsprechen würde und zwar in dem Verhältnis, dass damit genau die erforderliche Dosiermenge für den aktuellen Durchfluss erreicht wird.

- Nach Fig. 4 ist es auch möglich, die mechanische Enthärtung durch eine Enthärtung über  
5 einen Ionenaustauscher 16 im Austausch gegen andere Kationen wie Natrium oder Kalium  
durchzuführen, wobei der Enthärtungseinheit wiederum eine mengenproportionale  
Dosierung einer konzentrierten Lösung eines Magnesiumsalzes wie beispielsweise einer  
Magnesiumchloridlösung mit Hilfe der Baugruppen 12, 13, 14 und 15 nachgeschaltet ist.  
Durch diese Anordnung erhöht sich bei korrekter Dosierung die Härte der Flüssigkeit zwar  
10 nicht, prinzipbedingt ist hier jedoch eine Erhöhung der Salinität unvermeidbar, so dass der  
Einsatz der unter 4. gezeigten Vorrichtung auf Fälle begrenzt werden muss, bei denen eine  
Erhöhung des Gesamtsalzgehaltes der Flüssigkeit unkritisch ist. Auch hier ist –wie  
dargestellt– die Behandlung eines Teilstroms möglich.
- 15 Nach Fig. 5 ist es auch möglich, die Behandlung der Flüssigkeit mit den Teilschritten  
Entfernung anderer Härtebildner und Hinzufügen von Magnesium in einer einzigen  
Vorrichtung zu integrieren und dadurch eine Erhöhung der Salinität ebenfalls  
auszuschließen. Hierzu kann beispielsweise ein stark saurer, mit Magnesiumionen  
beladener Kationenaustauscher 16 verwendet werden, der während der Betriebsphase  
20 Anteile anderer Härtebildner wegen ihres höheren molaren Gewichtes spezifischer als  
Magnesium bindet und die anderen Härtebildner somit gegen Magnesium austauscht, und  
der während der regelmäßigen Regenerationsphasen mit konzentrierten Lösungen von  
Magnesiumsalzen wie beispielsweise Magnesiumchlorid beschickt und damit regeneriert  
wird. Die Vorrichtung kann auch so ausgeführt sein, dass zwei oder mehr  
25 Kationentauschermodule mit parallelen oder gegeneinander versetzten Betriebs- und  
Regenerationsphasen zum Einsatz kommen, so dass im Hinterlauf des Gesamtsystems die  
kontinuierliche Versorgung mit behandeltem Wasser gewährleistet wird. Die Vorrichtung  
muss mit einer Steuereinheit 17 ausgestattet sein, die entweder zeit- oder  
durchflussabhängig Regenerationsvorgänge auslöst. Zur durchflußabhängigen Auslösung  
30 ist ein Durchflußmesser 13 vorgesehen. Zur Bereithaltung der Magnesiumchloridsole ist  
die Vorrichtung mit einem Magnesiumchlorid-Lösebehälter 19 sowie einem  
Vorratsbehälter 23 zur Vorhaltung von weiterem Magnesiumchlorid ausgestattet, um eine  
weitgehend unbeaufsichtigte Betriebsweise zu ermöglichen. Die Vorrichtung verfügt auch  
über eine Spüleinrichtung zur Ausspülung etwaiger Reste von Magnesiumchloridsole nach

Beendigung der Regeneration. Die Vorrichtung ist optional mit einer elektrolytischen Desinfektionseinheit 24 zur Produktion desinfizierenden Chlors oder Hypochlorits aus der Magnesiumchloridsole während der Regeneration ausgestattet. Die Vorrichtung ist auch mit einem Verschneideventil ausgestattet, so dass der Magnesiumanteil in der behandelten Flüssigkeit eingestellt werden kann, um gegebenenfalls vorhandene Magnesiumrichtwerte oder Grenzwerte, beispielsweise für Trinkwasser, einhalten zu können, wo diese regional gefordert werden. Die derzeit gültige deutsche Trinkwasserverordnung sieht beispielsweise einen Richtwert für Magnesium von 50 mg/l vor bzw. 120 mg/l, wenn der Magnesiumgehalt geogen bedingt ist. Abhängig von dem Magnesiumgehalt auf der Eingangsseite können somit bis zu 2,08 mmol/l anderer Härtebildner entfernt und durch Magnesium ersetzt werden. Bei Zugrundelegung des höheren Richtwertes kann die Entfernung sogar bis 5 mmol/l oder 28 °dH erhöht werden. Es ist anzumerken, dass beide Richtwerte weder toxikologisch noch technisch bedingt sind, sondern vorrangig als Prozesskontrollparameter für die Wasserversorgungsunternehmen Verwendung finden. Eine Überschreitung beider Richtwerte durch die Vorrichtung hätte damit keinerlei negative Auswirkungen auf die Gesundheit oder die Haustechnik, sollte aber dennoch unterbunden werden, um die gesetzlichen Vorgaben einzuhalten. Magnesiumchlorid ist durch die deutsche Trinkwasserverordnung als Zusatzstoff zur Trinkwasseraufbereitung zugelassen.

Abweichend zu der Vorrichtung in Fig. 5 kann wie in Fig. 6 gezeigt statt eines stark sauren auch ein schwach saurer Kationenaustauscher 16 verwendet werden, in beiden Fällen auch ohne dass eine Begrenzung auf die Behandlung eines Teilstroms konstruktiv vorgenommen werden muss. Eine technische Begrenzung des Austauschs auf das Äquivalent der Carbonathärte wie bei mit Natriumchlorid regenerierten schwach sauren Austauschern tritt hier nicht ein, da die Gesamthärte in der Flüssigkeit durch die Vorrichtung unverändert gelassen wird. Die übrigen Bestandteile der Vorrichtung sind außer dem Kationentauscher wie in Fig. 5.

Vorrichtungen nach Fig. 5 und Fig. 6 können verglichen mit bekannten, mit Natriumchlorid oder Säure regenerierten Kationentauschern bei ansonsten gleichen Durchflussleistungen deutlich günstiger regeneriert werden. Hauptgrund dafür ist, dass sich aufgrund der weitaus ähnlicheren Selektivitäten zwischen Magnesium und den übrigen Härtebildnern verglichen mit den weitaus größeren Selektivitätsunterschieden

zwischen einwertigen Ionen und den zweiwertigen Erdalkalien eine deutlich abgeflachte Durchbruchskurve ergibt. Damit kann der Verlust an Regeneriermittel, der bei einwertigen Regeneriermitteln durch den Zwang zur Erzeugung deutlich größerer Konzentrationsunterschiede bedingt ist, deutlich begrenzt werden. Die Vorrichtung wird  
5 damit im Bezug auf die Effektivität der eingesetzten Regeneriermittel ganz erheblich günstiger, was letztlich bis zu einer weitgehenden Annäherung an stöchiometrische Salzverbrauchswerte führen kann. Um diesen Vorteil auszunutzen, sind in Fig. 5 und 6 jeweils Mischventile 22 vorgesehen, mit denen die Magnesiumchloridsole zur Regeneration deutlich mit der Flüssigkeit verdünnt werden kann. Da hier tatsächlich nur  
10 vergleichsweise geringe Konzentrationen benötigt werden, und die Löslichkeit von Magnesiumchlorid in der Sole gegenüber Natriumchlorid deutlich erhöht ist, kann das Mischventil auch als statische Venturi-Düse ausgebildet sein, die ein festes Mischungsverhältnis mit einem deutlichen überwiegenden Volumenstrom der druckbeaufschlagten Flüssigkeitsseite gegenüber dem Volumenstrom der angesaugten Sole  
15 aufweist und keinen weiteren Regelbedarf erfordert. Zur Regeneration wirkt das Steuerventil 17 mit dem Mischventil 22 zusammen. Soll nämlich der Kationentauscher 16 regeneriert werden, so wird der Teilstrom nicht von oben nach unten durch den Kationentauscher 16 geführt, sondern in einen ersten Schritt am Mischventil 22 mit einem Losebehälter 19 entnommener Lose vermischt und in einen zweiten Schritt von unten nach  
20 oben – also im Gegenstrom – durch den Kationentauscher 16 geführt und letztendlich der Ableitung 8 zugeführt. Nach erfolgter Regeneration wird am Steuerventil wieder umgeschaltet.

Die deutlich abgeflachte Durchbruchskurve führt dazu, dass auch während des  
25 Regelbetriebes stets Anteile an anderen Härtebildnern in der Flüssigkeit verbleiben und der Durchbruch der anderen Härtebildner sehr langsam und kontinuierlich erfolgt. Aufgrund des naturnahen Wirkprinzips der Erhöhung des Magnesiumgehaltes ist jedoch die Behandlung noch so lange erfolgreich, bis der Durchbruch sich der völligen Erschöpfung der Austauschkapazität annähert. Dies ermöglicht verlängerte Standzeiten, bzw. verglichen  
30 mit der molaren Austauschkapazität eines mit Natriumchlorid oder Säure regenerierten Kationentauschers ein größeres Volumen behandelter Flüssigkeit, bis die nächste Regeneration erfolgen muss. Dies ist insbesondere für die Behandlung von Flüssigkeiten außer Trinkwasser nutzbar. Speziell für die Behandlung von Trinkwasser sollte aus

Gründen der hygienischen Eigensicherheit der Vorrichtung spätestens alle 4 Tage eine Regeneration unabhängig vom tatsächlich erfolgten Durchfluss durchzuführen sein.

- Für Vorrichtungen nach den Figuren 5 oder 6 können grundsätzlich auch bestehende, bereits installierte Kationentauscher für das erfindungsgemäße Verfahren umgewidmet werden. Hierfür müssen die Systeme so umgerüstet werden, dass damit eine effektive, wirtschaftliche und hinsichtlich der Umweltauswirkungen optimierte Betriebsweise sichergestellt ist. Diese Umrüstung kann bauseitig durchgeführt werden durch Austausch des eingefüllten Austauschharzes gegen ein Harz mit günstigeren Eigenschaften (Selektivitäten) für den Betrieb und die Regeneration mit Magnesiumsalzen. Eine weitere Möglichkeit besteht im Austausch des bestehenden Steuerventilsatzes mit den dazugehörigen Blenden und Drosseln durch Ventilsätze mit dazugehörigen Blenden und Drosseln, welche zu wirtschaftlichen Betriebs- und Regenerationsbedingungen führen. Dies wird insbesondere erreicht durch Nachrüstung von Blenden oder Drosseln, welche den Volumenstrom der Sole während des Regenerationsmodus drosseln und/oder durch Maßnahmen (z.B. Venturidüse), welche den Verbrauch an Sole während der Regeneration durch Verschneidung oder verstärkte Verschneidung mit Flüssigkeit (z.B. Wasser) begrenzen.
- Eine Umwidmung bestehender Geräte auf das erfindungsgemäße Verfahren kann alternativ oder zusätzlich auch durch Veränderungen an der Regelungstechnik (z.B. Software) vorgenommen werden. Hierzu müssen Änderungen am Steuertakt oder der Abfolge der einzelnen Durchströmungsphasen während der Regeneration oder der jeweiligen Dauer derselben durchgeführt werden. Die Veränderungen können auch an den voreingestellten Betriebsparametern (Überwachungsfunktion zur Auslösung der Regeneration) so vorgenommen werden, dass dadurch Betriebs- und Regenerationsbedingungen erreicht werden, die für den Einsatz von Magnesiumsalzen als Regeneriermittel optimiert sind.

- Nach Fig. 7 ist es insbesondere für großtechnische Anwendungen auch möglich, das Verfahren in Schnell- oder Langsamentcarbonierungsanlagen zu implementieren. Figur 7 zeigt, wie die Flüssigkeit in einem Mischventil 12 mit einer Suspension aus aufgeschlämmtem, gebranntem Dolomit ( $MgO/CaO$ ) oder einer Suspension aus einer aufgeschlämmten Mischung aus gebranntem Dolomit und gebranntem Kalk versetzt wird. Durch Verwendung von magnesiumhaltigem gebranntem Dolomit, und insbesondere durch

die basische Reaktion der Magnesiumoxide, ist es möglich, die Flüssigkeit in der Schnellentcarbonisierung bis über das Gleichgewicht hinaus zu entcarbonisieren und damit auch zu enthärten. Zur Herstellung der Suspension ist ein Dolomitsilo 26 vorgesehen, welches einen oder mehrere Rührbehälter 27 mit dem gebrannten Dolomit oder einer  
5 Mischung von gebranntem Dolomit und gebranntem Kalk beschickt; aus den Rührbehältern erfolgt die Beimischung der Suspension zum Hauptstrom über eine Dosierpumpe 28. Nach erfolgter Vermischung wird der suspensionsbeladene Hauptstrom über eine Injektionszone 30 in einen Reaktor 29 eingespeist und verbleibt dort während einer Reaktionszeit von 10 bis 20 Minuten, während der die Ausfällung der Härtebildner  
10 erfolgt. Der Reaktor ist zum Abzug der ausgefallenen Härtebildner-Kornmasse mit einer kontinuierlichen Entleerungsvorrichtung 31 versehen, wofür beispielsweise eine Zellradschleuse verwendet wird. Nach Verlassen des Reaktors wird die entlüftete Flüssigkeit zur weiteren Abtrennung nicht sedimentierter Partikel einem Schnellsandfilter 32 aufgegeben. Der Schnellsandfilter ist zur regelmäßigen Ausspülung abgetrennter  
15 Partikel mit einer Rückspülvorrichtung 33, 34 und 35 ausgestattet. Abschließend wird die Flüssigkeit einem Entsäuerungsfilter 36 mit einer ungebrannten Dolomitfüllung aufgegeben, in dem durch Lösung des Dolomits eine finale Erhöhung des Magnesiumgehalts sowie die Einstellung der Flüssigkeit auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht erfolgt. Der Entsäuerungsfilter kann auch in den Schnellsandfilter integriert  
20 werden, wenn dieser mit einer entsäuernden Dolomit-Schicht unterhalb der Sandschicht gefüllt ist und somit als Mehrschichtfilter betrieben wird.

Ansprüche:

1. Verfahren zur Verminderung der Steinbildung und/oder Korrosion in Systemen, die Flüssigkeiten führen oder mit Flüssigkeiten in Kontakt stehen, wobei die Flüssigkeit  
5 derart behandelt wird, daß die molare Verteilung der Härtebildner in der zu behandelnden Flüssigkeit so beeinflusst wird, dass der Anteil an Magnesium und/oder Magnesiumverbindungen zu Lasten des Anteils der anderen Härtebildner vergrößert wird, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, daß lediglich ein Teilstrom der Flüssigkeit behandelt wird und anschließend der behandelte Teilstrom mit einem  
10 unbehandelten Hauptstrom vermischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Teilstrom zwischen 50% und 100% und der Hauptstrom zwischen 50% und 0% der zu behandelnden Flüssigkeit beträgt.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die molare Verteilung des Teilstroms derart beeinflusst wird, dass der Anteil an Magnesium und/oder Magnesiumverbindungen zwischen 20% und 100% des Gesamtgehalts der Härtebildner beträgt.  
20
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** hierzu der zu behandelnde Teilstrom mit einem magnesiumhaltigen Gestein oder Mineral, z.B. mit Dolomit, in Kontakt gebracht wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** hierzu dem zu behandelnden Teilstrom eine Lösung eines Magnesiumsalzes mengenproportional zudosiert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** hierzu dem zu  
30 behandelnden Teilstrom Magnesiumionen im direkten und äquivalenten Austausch gegen andere Ionen zugegeben werden.
7. Vorrichtung zur Verminderung der Steinbildung und/oder Korrosion in Systemen, die Flüssigkeiten führen oder mit Flüssigkeiten in Kontakt stehen, mit einer ersten

Anordnung (3, 16, 29) zur Enthärtung der zu behandelnden Flüssigkeit, und mit einer zweiten Anordnung (6; 14, 15; 36) zur Aufhärtung der zu behandelnden Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet, daß :**

- 5           a)     die in der ersten Anordnung und der zweiten Anordnung umzuhärtende Flüssigkeit vor Behandlung derselben an einer Verteilerarmatur (9) in einen Teilstrom und einen Hauptstrom aufteilbar ist, wobei nur der Teilstrom behandelt bzw. umgehärtet wird,
- b)     der behandelte Teilstrom und der unbehandelte Hauptstrom an einem Mischventil (12) vermischbar sind.

10

8.     Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die erste Anordnung als ein mit Magnesiumionen beladenen Kationenaustauscher (16) ausgebildet ist, wobei eine Steuereinheit (17) Regenerationsvorgänge des Kationenaustauschers (16) steuert.

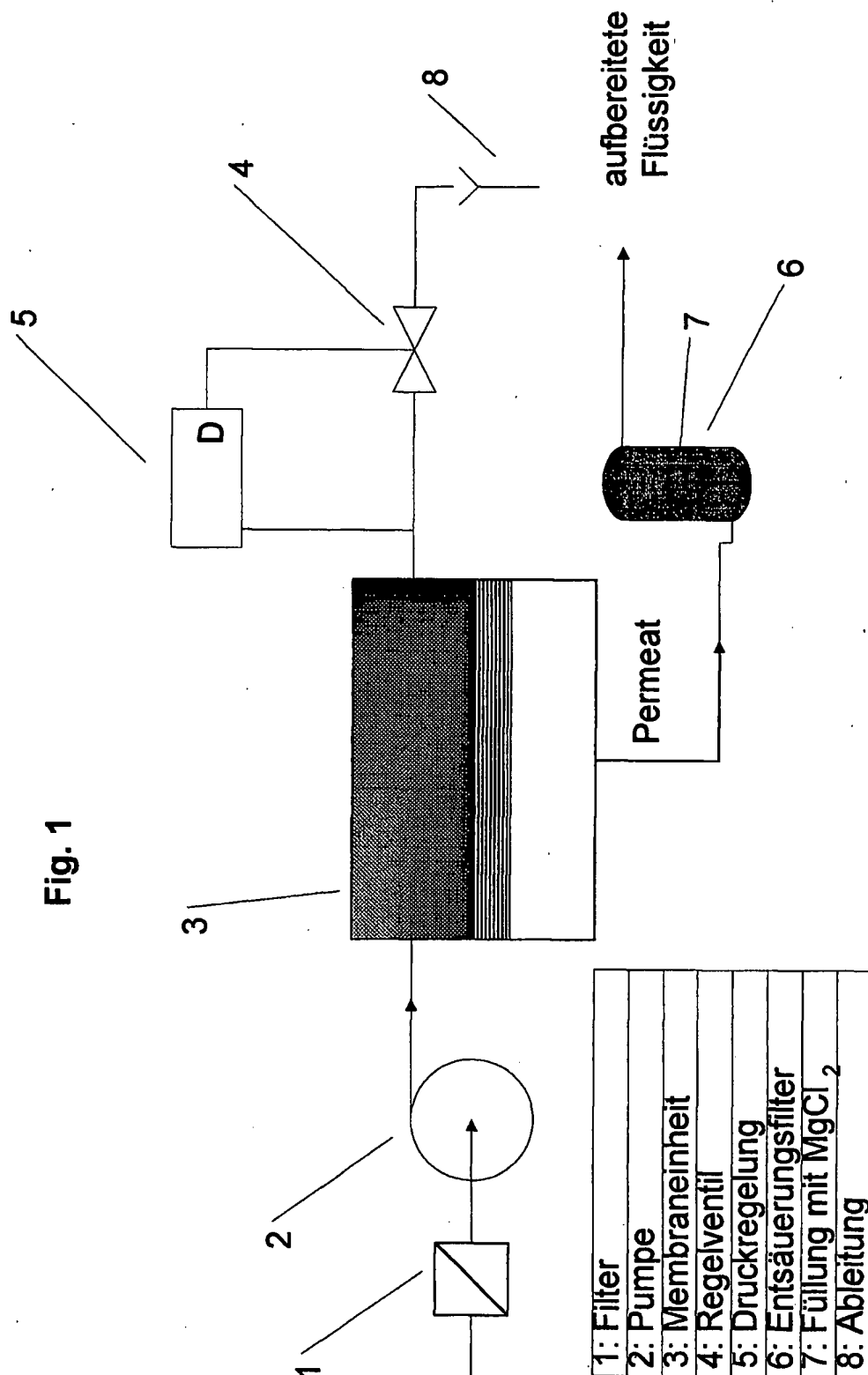
15

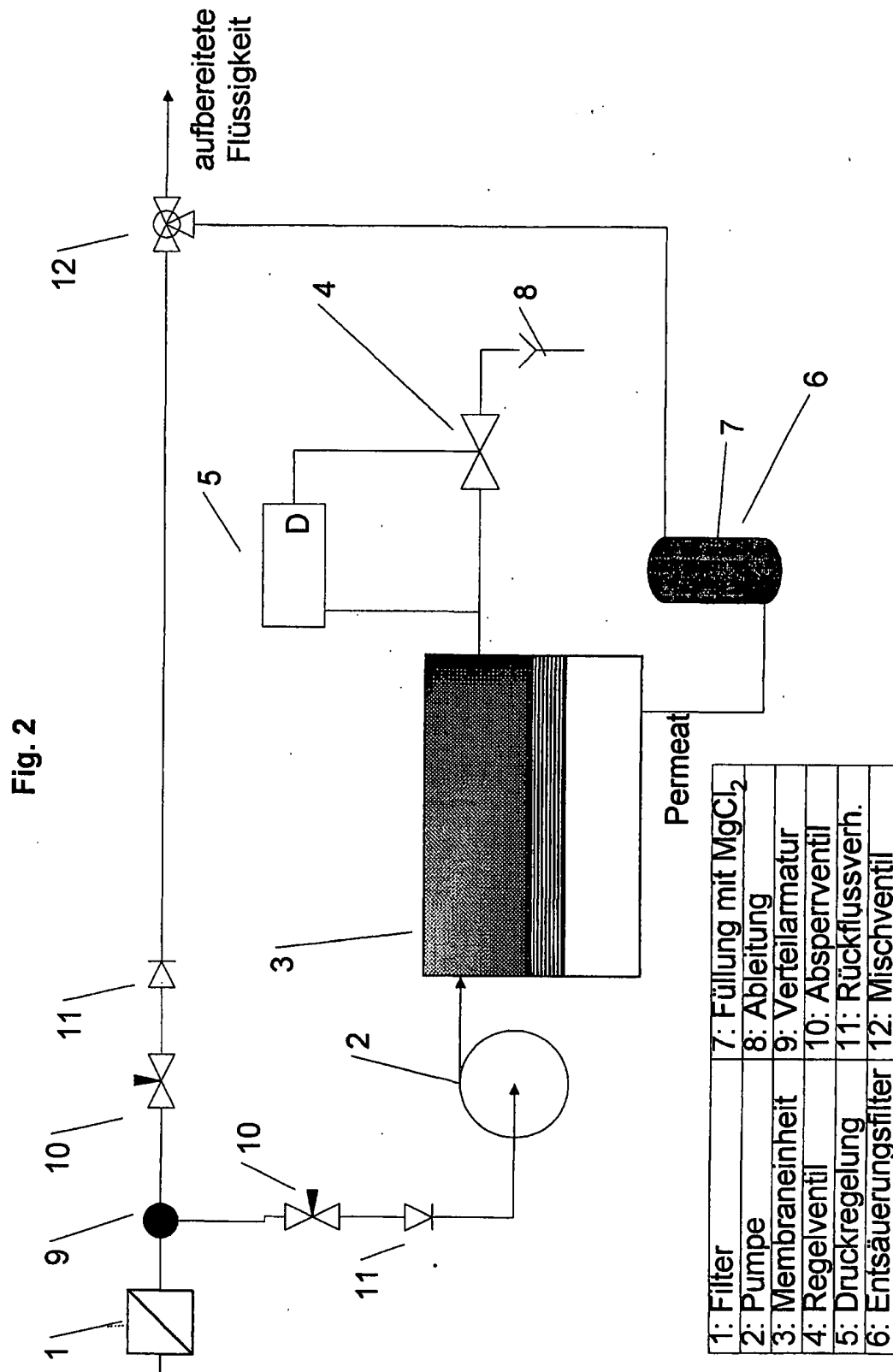
9.     Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Steuereinheit (17) hierzu mit einem Mischventil (22) zusammenwirkt, wobei über das Mischventil (22) eine Magnesiumchloridsole mit dem Teilstrom vermischbar ist.

20

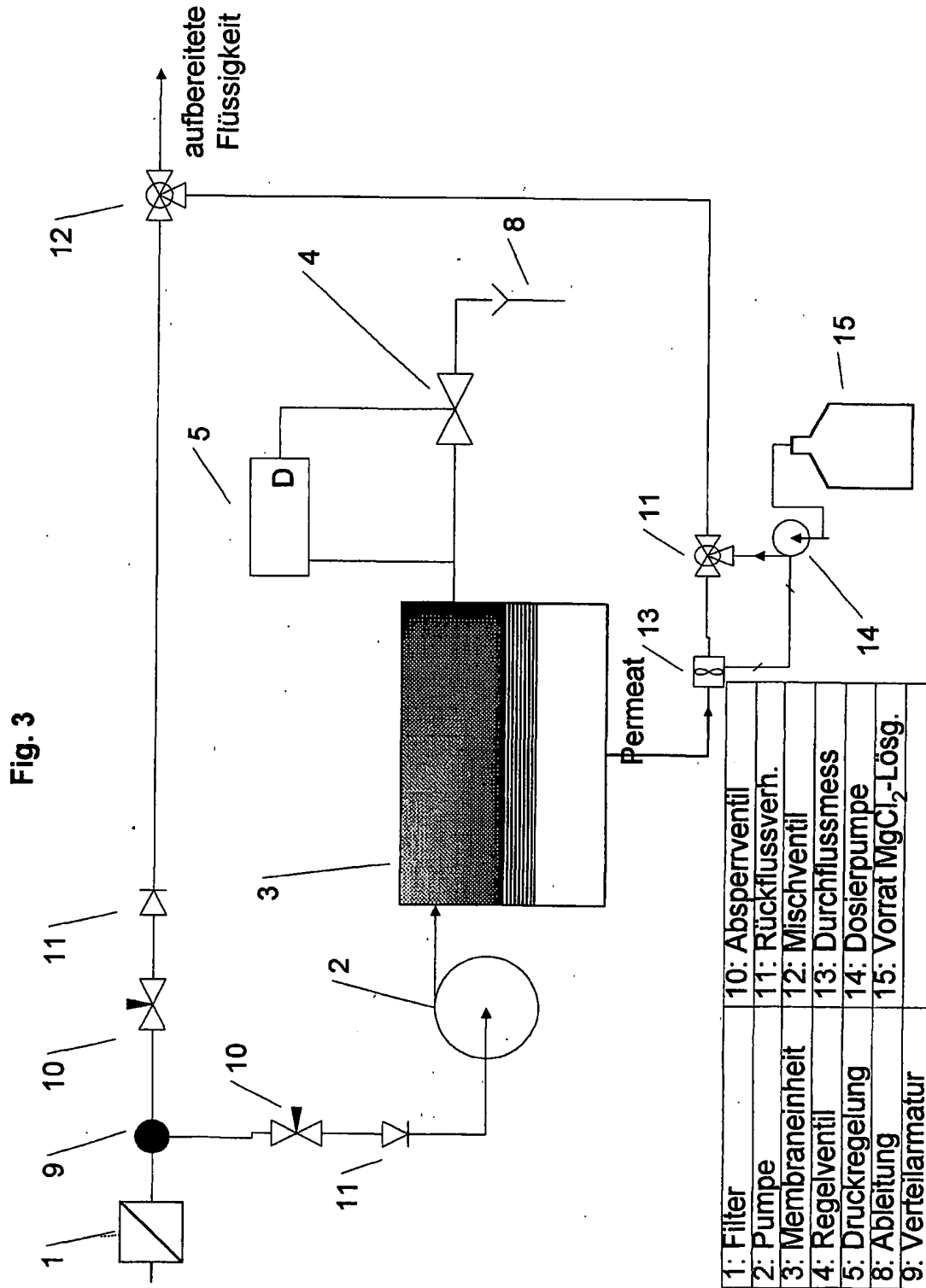
10.    Vorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mit dem Teilstrom vermischte Magnesiumchloridsole über das Mischventil (22) dem Kationenaustauscher (16) zur Regeneration desselben zuführbar ist.



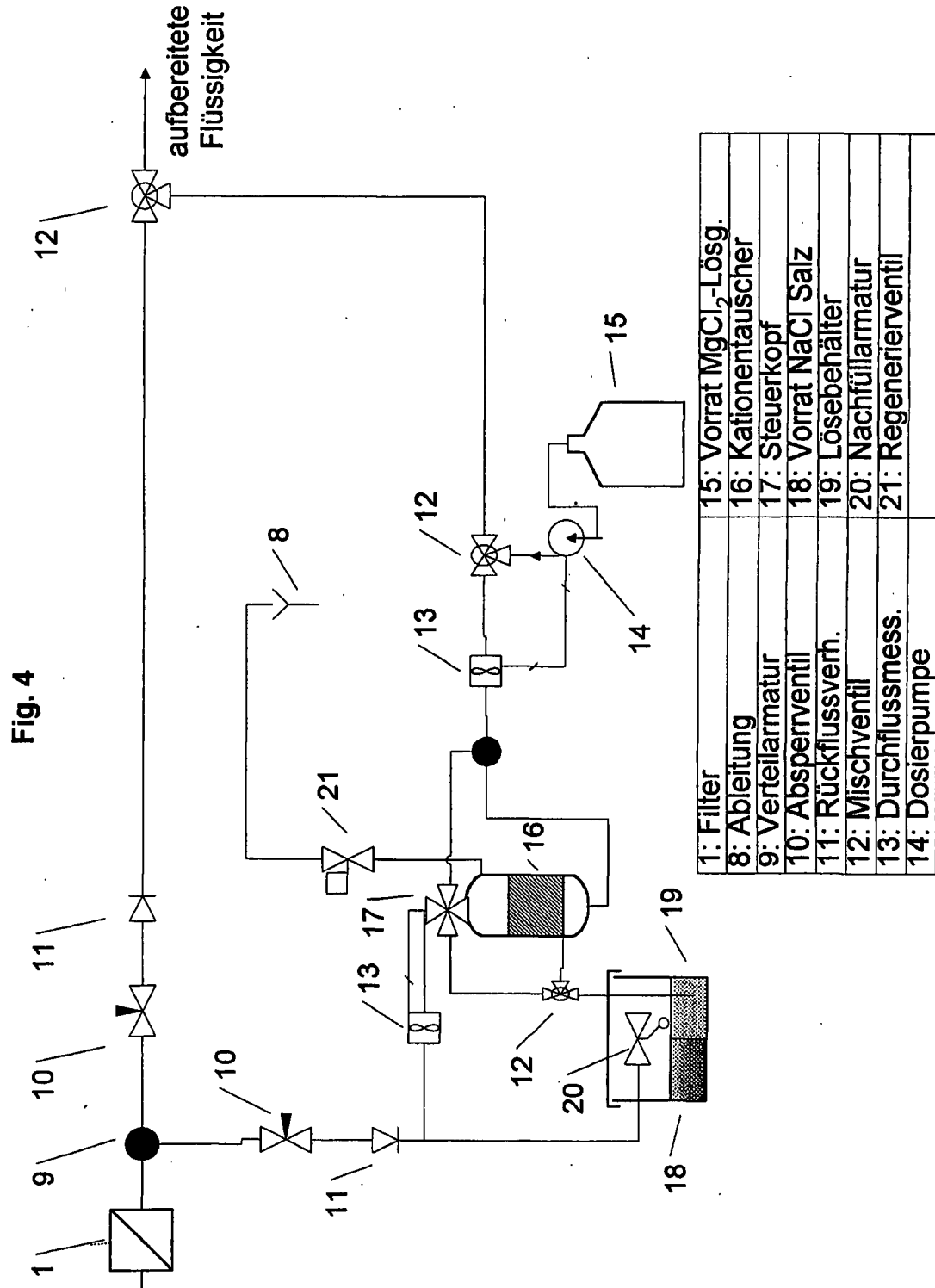




ERSATZBLATT (REGEL 26)

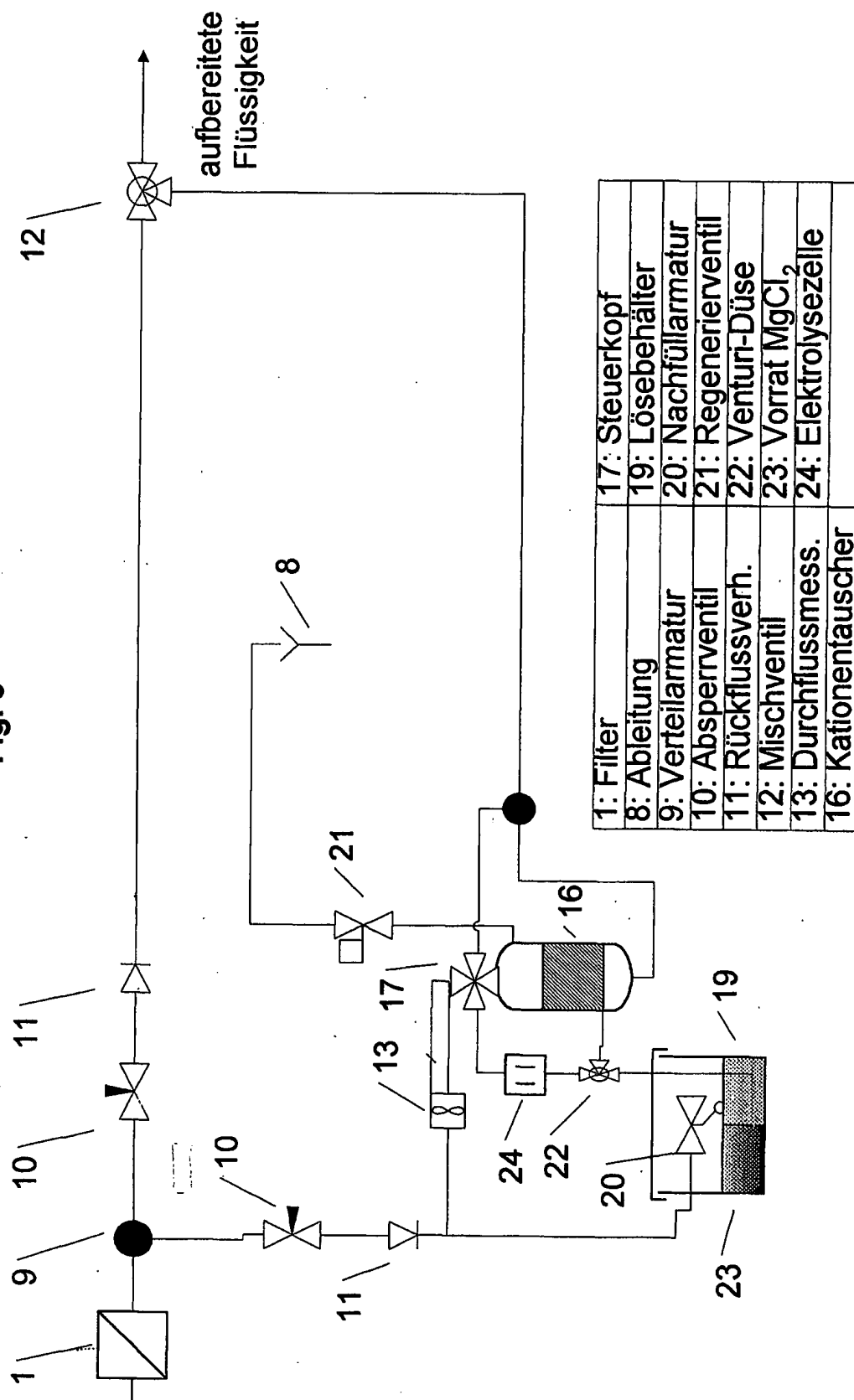


ERSATZBLATT (REGEL 26)



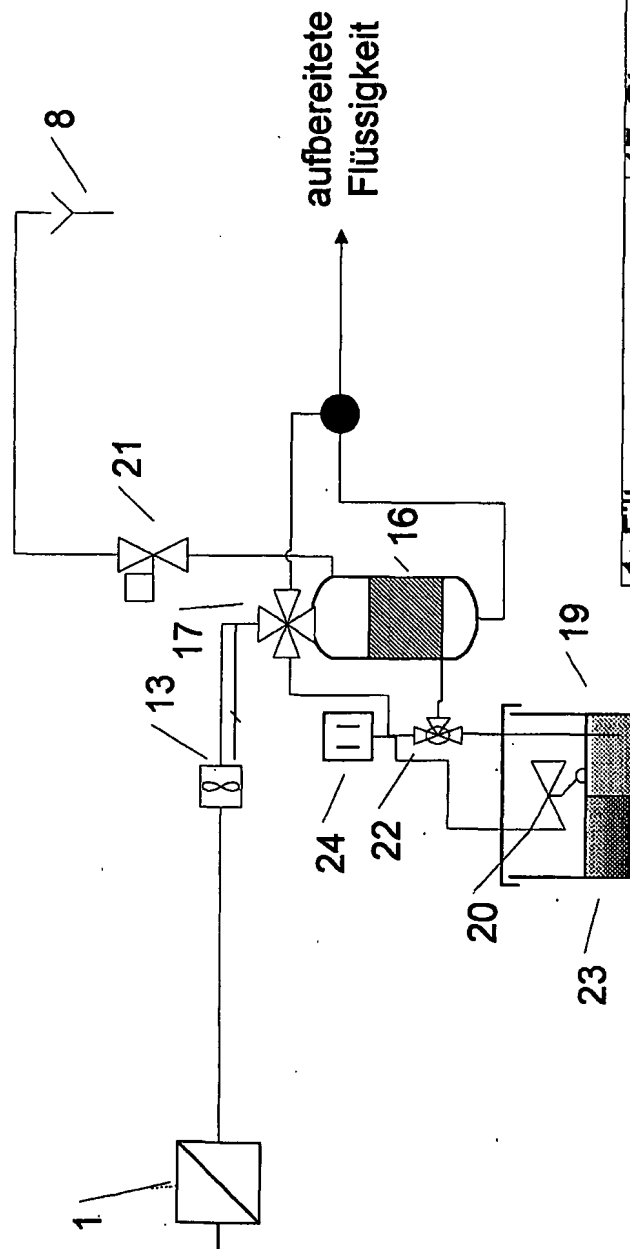
ERSATZBLATT (REGEL 26)

Fig. 5



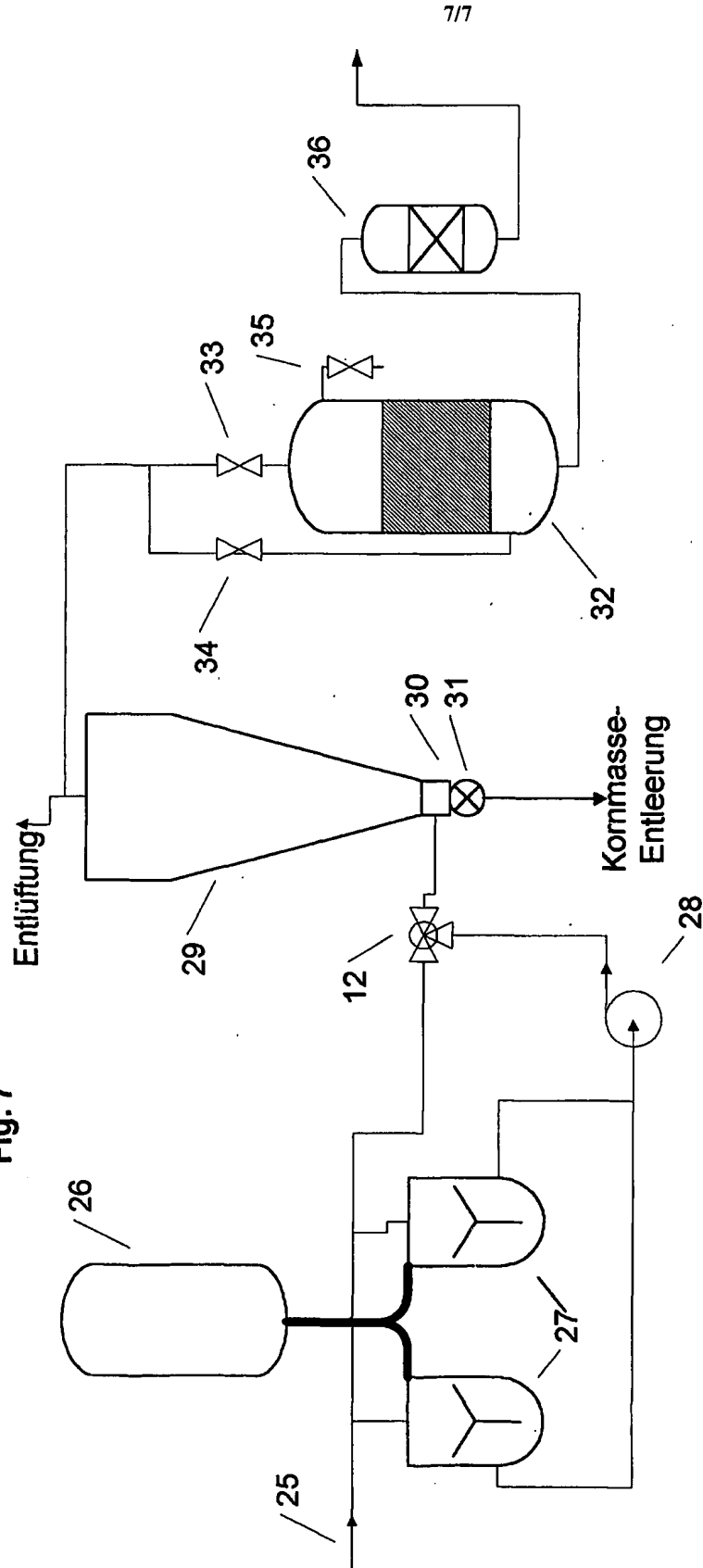
ERSATZBLATT (REGEL 26)

Fig. 6



1: Filter	17: Steuerkopf
8: Ableitung	19: Lösebehälter
9: Verteilarmatur	20: Nachfüllarmatur
10: Absperrventil	21: Regenerierventil
11: Rückflussverh.	22: Venturi-Düse
12: Mischventil	23: Vorrat $MgCl_2$
13: Durchflussmess.	24: Elektrolyselelle
16: Kationentauscher	

Fig. 7



12: Mischventil	31: Zellradialschleuse
25: Druck-Zulauf	32: Schnellsandfilter
26: Dolomitsilo	33: Absperrschieber
27: Rührbehälter	34: Rückspülschieber
28: Suspensionspumpe	35: Schlammabzug
29: Reaktor	36: Dolomit-Entsäuerungsfilter
30: Injektionszone	

ERSATZBLATT (REGEL 26)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C02F1/68 C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 38 12 413 A (AQUACHEM IND WASSERBEHANDLUNG) 26 October 1989 (1989-10-26)	1-3, 6-8
A	figure 2	9, 10
Y	GB 2 013 171 A (PERMUTIT GMBH) 8 August 1979 (1979-08-08) cited in the application the whole document	1-3, 6
Y	DE 19 55 571 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 13 May 1971 (1971-05-13) cited in the application the whole document	7, 8
A		1
A	US 4 383 924 A (RITTER GUENTER) 17 May 1983 (1983-05-17) the whole document	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2001

Date of mailing of the international search report

17/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gruber, M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02007

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 931 187 A (HANNIGAN JOSEPH M ET AL) 5 June 1990 (1990-06-05) the whole document ----	
A	DE 40 15 336 A (JOPA WASSERTECHNISCHE GERAETE) 14 November 1991 (1991-11-14) the whole document -----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C02F1/68 C02F1/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C02F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 38 12 413 A (AQUACHEM IND WASSERBEHANDLUNG) 26. Oktober 1989 (1989-10-26)	1-3,6-8
A	Abbildung 2	9,10
Y	GB 2 013 171 A (PERMUTIT GMBH) 8. August 1979 (1979-08-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-3,6
Y	DE 19 55 571 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 13. Mai 1971 (1971-05-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	7,8
A		1
A	US 4 383 924 A (RITTER GUENTER) 17. Mai 1983 (1983-05-17) das ganze Dokument	1
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gruber, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 931 187 A (HANNIGAN JOSEPH M ET AL) 5. Juni 1990 (1990-06-05) das ganze Dokument ----	
A	DE 40 15 336 A (JOPA WASSERTECHNISCHE GERAETE) 14. November 1991 (1991-11-14) das ganze Dokument -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3812413 A	26-10-1989	NONE	
GB 2013171 A	08-08-1979	DE 2800516 A FR 2413325 A	12-07-1979 27-07-1979
DE 1955571 A	13-05-1971	NONE	
US 4383924 A	17-05-1983	DE 2819636 A AU 525536 B AU 4651179 A BE 875961 A CA 1166772 A CH 639355 A DK 186879 A,B, FR 2424880 A GB 2020266 A,B IT 1112799 B JP 1465306 C JP 54146275 A JP 63007837 B NL 7903303 A,B, SE 447239 B SE 7903905 A	08-11-1979 11-11-1982 08-11-1979 16-08-1979 01-05-1984 15-11-1983 06-11-1979 30-11-1979 14-11-1979 20-01-1986 10-11-1988 15-11-1979 18-02-1988 07-11-1979 03-11-1986 06-11-1979
US 4931187 A	05-06-1990	NONE	
DE 4015336 A	14-11-1991	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3812413 A	26-10-1989	KEINE	
GB 2013171 A	08-08-1979	DE 2800516 A FR 2413325 A	12-07-1979 27-07-1979
DE 1955571 A	13-05-1971	KEINE	
US 4383924 A	17-05-1983	DE 2819636 A AU 525536 B AU 4651179 A BE 875961 A CA 1166772 A CH 639355 A DK 186879 A,B, FR 2424880 A GB 2020266 A,B IT 1112799 B JP 1465306 C JP 54146275 A JP 63007837 B NL 7903303 A,B, SE 447239 B SE 7903905 A	08-11-1979 11-11-1982 08-11-1979 16-08-1979 01-05-1984 15-11-1983 06-11-1979 30-11-1979 14-11-1979 20-01-1986 10-11-1988 15-11-1979 18-02-1988 07-11-1979 03-11-1986 06-11-1979
US 4931187 A	05-06-1990	KEINE	
DE 4015336 A	14-11-1991	KEINE	